中国生态农业学报 2017年10月 第25卷 第10期
Chinese Journal of Eco-Agriculture, Oct. 2017, 25(10): 1545−1553

DOI: 10.13930/j.cnki.cjea.170153

刘强, 张婉秋, 周贵宇, 梁雷, 白晓亮, 陈杨. 辽河干流坝间耕地土壤重金属污染特征研究[J]. 中国生态农业学报, 2017, 25(10): 1545−1553
Liu Q, Zhang W Q, Zhou G Y, Liang L, Bai X L, Chen Y. Characteristics of soil heavy metals pollution in cultivated land in zones between ipsilateral dams of Liaohe River[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2017, 25(10): 1545−1553

辽河干流坝间耕地土壤重金属污染特征研究*

刘　强[1], 张婉秋[1], 周贵宇[1], 梁　雷[1**], 白晓亮[2], 陈　杨[1]

(1. 辽宁大学环境学院　沈阳　110036; 2. 东北煤田地质局物探测量队　沈阳　110101)

摘　要: 通过对辽河干流坝间10个断面耕地土壤0~5 cm、5~15 cm、15~30 cm沉积层重金属铜、镉、锌、铅含量测定, 评价了该区土壤重金属污染程度, 并采用地质累积指数法评价单一重金属污染状况与潜在生态危害指数, 综合评价重金属生态危害程度。研究结果表明, 该区土壤铜、铅、锌与镉含量均值分别为32.42 mg·kg^{-1}、38.23 mg·kg^{-1}、47.35 mg·kg^{-1}和1.625 mg·kg^{-1}; 铅、锌含量均值在达牛渡口最大, 分别为55.54 mg·kg^{-1}和80.51 mg·kg^{-1}; 铜、镉含量均值在通江口处最大, 分别为50.24 mg·kg^{-1}和3.103 mg·kg^{-1}。除镉外, 铅、铜、锌含量各断面不同深度浓度均低于全国土壤环境质量II级标准, 镉含量均值是全国土壤环境质量II级标准的1.70倍, 最大值为3.402 mg·kg^{-1}; 辽河大桥上游干流镉含量是下游镉含量的6.47倍。镉的地质累积指数值在坝间均显污染, 其中, 辽河大桥以上各断面显强污染。通江口至毓宝台特大桥重金属潜在生态风险指数值最强。各断面镉对多种金属潜在生态风险指数值的贡献达78.77%~98.23%, 贡献率与潜在生态危害指数(RI)呈正相关。多种重金属潜在生态风险指数值变化趋势与镉地质积累指数分布趋势相同, 最大值出现于通江口断面。

关键词: 重金属污染; 辽河干流坝间; 耕地土壤; 地质累积指数; 潜在生态风险指数
中图分类号: X502　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1671-3990(2017)10-1545-09

Characteristics of soil heavy metals pollution in cultivated land in zones between ipsilateral dams of Liaohe River*

LIU Qiang[1], ZHANG Wanqiu[1], ZHOU Guiyu[1], LIANG Lei[1**], BAI Xiaoliang[2], CHEN Yang[1]

(1. College of Environment, Liaoning University, Shenyang 110036, China; 2. Geophysical Prospection and Survey Team of Northeast Coalfield Geological Bureau, Shenyang 110101, China)

Abstract: The heavy metals [zinc (Zn), lead (Pb), copper (Cu) and cadmium (Cd)] contents in the 0–5 cm, 5–15 cm and 15–30 cm soil depths of zones between ipsilateral dams in ten sections along Liaohe River were detected and the pollution situation of single heavy metal was evaluated using the geological accumulation index method. The potential degree of ecological damage by heavy metals was comprehensively evaluated using potential ecological risk index. The aims of the study were to evaluate the pollution degree of heavy metals, and explore the agricultural safety in zones between ipsilateral dams of Liaohe River. The results showed that the average contents of Cu, Pb and Zn were 32.42 mg·kg^{-1}, 38.23 mg·kg^{-1} and 47.35 mg·kg^{-1}, respectively. The contents of heavy metals in different sections and at various soil depths were lower than the Grade II standard

* 格平绿色助学行动辽宁环境科研‘123 工程’(CEPF2010-123-2-4)、沈阳市科学计划项目(121807, F12-178-9-00)和辽宁省自然基金项目(201104526)资助
** 通讯作者: 梁雷, 主要从事流域面源污染、水体净化方面的研究。E-mail: syllshenyang@163.com
刘强, 主要研究方向为污染生态学。E-mail: 221302114@163.com
收稿日期: 2017-02-23　接受日期: 2017-04-28

* This study was supported by the ‘123 Project’ of China Environment Protection Foundation (CEPF2010-123-2-4), Shenyang Science Program (121807, F12-178-9-00) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province (201104526).
** Corresponding author, E-mail: syllshenyang@163.com
Received Feb. 23, 2017; accepted Apr. 28, 2017

of the National Soil Environmental Quality Standard. The average content of Cd was 1.625 mg·kg^{-1}, which was 1.70 times higher than the Grade Ⅱ standard of the National Soil Environmental Quality Standard. While from Zhuer Mountain to YubaoTai Grand Bridge, the trend of soil Cd content increased, it decreased from Yubaotai Grand Bridge to the estuary. Then using the Liaohe Bridge as the divide, the average content of Cd in the upper stream region was 6.47 times that in the lower reaches. The geological accumulation indexes of Pb, Cu and Zn in each sample section were all lower than 1.0, but the geological accumulation index of Cd obviously reflected a pollution trend in the study area. Strong pollution in excess of Grade V standard mainly occurred in the upper reaches of Liaohe River. From Tongjiang port to Yubaotai Bridge, potential ecological risk index of various heavy metals was very strong. Hudedian, Daniudukou, on to Liaohe Bridge was an area with a strong ecological hazard. Then the dawn bridge area had a medium ecological hazard. Finally, Lengdong Bridge, Zhaoquan River and Liaohe River estuary constituted the area with slight ecological hazard. The contribution of Cd in various sections to potential ecological risk of multi-metal was 78.77%–98.23%, which was positively correlated with the potential ecological risk index. The performance trend of various heavy metals in terms of potential ecological risk index was similar to the distribution trend in geological accumulation index of Cd, with the maximum value in Tongjiang estuary.
Keywords: Heavy metal pollution; Zone between ipsilateral dam of Liaohe River; Cultivated soil; Geological accumulation index; Potential ecological risk index

坝间指大型河流内坝与外坝之间的区域，是河岸带的一部分，通常几百米宽，主要作用为二次缓冲，使河水按照原来形成的河道流行，保护周边居民与农田安全。丰水期，进入坝间的河水夹带大量的泥沙，沉积的泥沙含有丰富的养分，同时含有一定量的污染物质。重金属是流域污染物中的主要成分，流域土壤重金属元素含量的分布能够反映流域土壤环境的健康状况，对流域土壤重金属元素含量的分析研究是评价流域土壤环境质量的重要组成部分[1]。随着土壤重金属负荷的提高，土壤中交换态重金属的比例增大，残余态比例下降，有效性提高，对环境威胁增大，最终通过食物链进入人体，诱发疾病[2]。目前，河流坝间土壤中重金属污染及辽河干流坝间土质安全研究尚鲜见报道，但对辽河流域水系的研究已表明辽河干流流域污染物沉积量超过辽宁省背景值与全国土壤质量标准(Ⅱ级标准)[3-4]；辽河流域居民头发中重金属含量的调查也表明部分河段附近居民头发中重金属含量明显高于乡村居民平均水平[5]。

实地调查发现，辽河干流坝间通常被居民种植农作物，而居民对河流是否受污染及污染物质是否危害人体健康等问题非常关注。日本发生的水俣事件与富山事件均由重金属污染物质通过食物链富集于人体导致疾病。所以，有必要对辽河干流坝间耕地区土壤进行调查与评估。本研究通过采集辽河干流坝间 0~5 cm、5~15 cm、15~30 cm 深土壤，测定重金属铅、锌、铜、镉含量，评价重金属污染程度，旨在揭示辽河干流坝间土壤农业生产的安全性。

1 研究地区概况与研究方法

1.1 采样时间与地点

研究对象辽河干流流域起于东、西辽河辽宁省昌图县福德店汇合处，止于辽河入海口，长约516 km[3]。采样点从上游到下游分别为上游：辽河干流福德店(A)、通江口(B)、朱尔山(C)、马虎山大桥(D)、毓宝台大桥(E)；中游：达牛渡口(F)和张荒地辽河大桥(G)；下游：盘锦冷东大桥(H)、曙光大桥(I)和赵圈河辽河入海口(J)。其中，福德店(A)至辽河大桥(G)地貌为未耕玉米地，冷东大桥(H)至入海口(J)地貌为未耕水稻田，各样点均用GPS进行定位。于2011年5月共采集30组土壤样品，具体采样点位置见图1。

1.2 样品采集及预处理

坝间耕地土壤样品采集采用 5 点混合取样法，利用样品铲采集不同深度土样，将同一深度 5 个样品混匀后用四分法缩分至 3~5 kg 装入样品袋。在室温下干燥，研磨，过 2 mm 尼龙筛，备测。土样重金属测定前处理采用 HNO_3-$HClO_4$-HF 三酸消解法[6]。

1.3 样品测定与数据处理

利用火焰原子吸收分光光度计(北京普析通用TAS-990)测定土样中铜、镉、锌、铅的含量。以辽宁省土壤背景值[7](简称背景值)与辽河水系沉积物平均值[8](简称水系沉积值)为参考，解析坝间重金属污染状况；以全国土壤环境质量标准GB 15618–1995[9]中的Ⅱ级土壤标准(以下简称“Ⅱ级”)为参考，评价重金属含量是否超过保障农作物正常生长与维护人体健康的限制值。单样本t检验，铜、镉、锌、铅间秩相关分析采用SPSS 18.0；采用Origin 7.0软件作图。

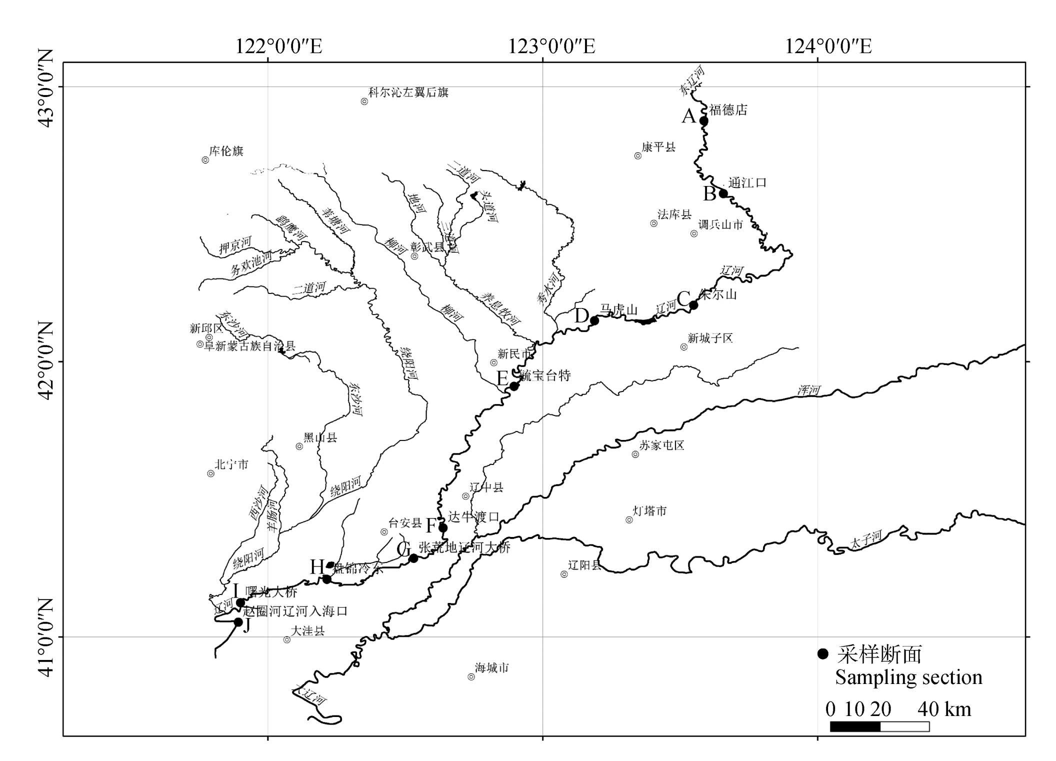


图 1　辽河干流坝间耕地土壤采样断面示意图

Fig. 1　Distribution of sampling section of cultivated land soils in zones between ipsilateral dams in ten sections of the Liaohe River

1.4　样品评价方法

本研究采用地质累积指数法(geoaccumulation index, 简称 I_{geo})[10]分析坝间单一重金属污染状况; 采用潜在生态危害指数(potential ecological risk index, 简称 RI)法[11]分析重金属对坝间耕地土壤生态危害程度。

2　结果与分析

2.1　辽河干流坝间重金属污染程度

由表 1 可知, 辽河坝间耕地土壤铜、铅、锌含量均值分别为 32.42 mg·kg^{-1}、38.23 mg·kg^{-1}和 47.35 mg·kg^{-1}, 远低于Ⅱ级土壤标准, 差异均极显著(P<0.01); 整个流域中的变异系数分别为 36.15%、38.79%和 51.05%, 推断单一铜、铅、锌未超出Ⅱ级土壤标准值。其中, 铜的含量均值高于背景值, 低于水系沉积值, 但差异均不显著(P>0.05), 变异系数仅为 36.15%, 说明辽河流域铜产生轻污染, 分布趋势相对稳定; 铅的含量均值大于背景值(P<0.05), 小于水系沉积值(P>0.05), 可能是河水携带的铅污染物沉积于此; 锌含量均值均小于背景值(P>0.05)与水系沉积值(P<0.01), 变异系数为 51.05%, 但最高值达 135.35 mg·kg^{-1}, 表明干流坝间受锌污染较小, 分布不均。镉含量均值为 1.625 mg·kg^{-1}, 分别高于背景值 13 倍、Ⅱ级土壤标准 1.7 倍、水系沉积值 0.47 倍, 变异系数 65.54%, 最大值达 3.402 mg·kg^{-1}, 说明坝间受镉污染非常严重。

表 1　辽河干流坝间耕地土壤重金属含量统计结果

Table1　Statistical summary of heavy metals contents in cultivated land soils in zones between ipsilateral dams in ten sections of Liaohe River

项目 Item		铅 Pb	铜 Cu	锌 Zn	镉 Cd
坝间 Between ipsilateral dams (n=10)	最大值 Maximum value (mg·kg^{-1})	74.95	84.25	135.35	3.402
	最小值 Minimum value (mg·kg^{-1})	14.51	15.92	9.58	0.128
	均值 Mean (mg·kg^{-1})	38.23	32.42	47.35	1.625
	标准差 Standard deviation (mg·kg^{-1})	14.83	11.72	24.17	1.065
	变异系数 Coefficient of variation (%)	38.79	36.15	51.05	65.54
Ⅱ级土壤环境质量标准 GB 15618—1995 Environmental Quality Standard for Soils GB 15618—1995 Grade Ⅱ (mg·kg^{-1})	6.5≤pH≤7.5	300	100	250	0.3
	pH>7.5	350	100	300	0.6
辽宁省土壤背景值 Soil background value of Liaoning Province (mg·kg^{-1})		21.40	19.80	63.50	0.11
辽河水系沉积物重金属平均值 Mean value of heavy metal in sediments of Liao River (mg·kg^{-1})		51.00	39.00	172.00	1.10

表中铅、铜、锌、镉浓度的最大值、最小值、平均值来源于不同断面、不同深度的所有检测数据。The maximum, minimum, and average values of contents of Pb, Cu, Zn, and Cd in the table are from all the test data of different sections and different depths.

2.2 辽河干流坝间耕地土壤重金属纵向分布

采用 Spearman 秩相关分析，以福德店为起始断面，对辽河干流从上游至下游坝间耕地土壤中重金属的含量进行趋势变化计算，统计结果表明：各断面铅变化趋势不明显；锌与铜 11%呈上升趋势，89%变化不明显；镉 33%呈上升趋势，11%呈下降趋势，变化不明显断面占 56%(表 2)。

由图 2 可见，各断面铅、锌含量在达牛渡口(F)处达最大，分别为 55.54 mg·kg^{-1}和 80.51 mg·kg^{-1}；铜、镉含量在通江口(B)处最大，分别为 50.24 mg·kg^{-1}和 3.103 mg·kg^{-1}。4 种元素在通江口(B)至朱耳山(C)有下探趋势，其中，铅、铜、镉两断面间差异达极显著(P<0.01)，锌差异显著(P<0.05)，此区域受重金属污染影响有所减少。铅、铜、锌从朱耳山(C)至达牛渡口(F)呈上升趋势，在达牛渡口(F)达峰点，从达牛渡口(F)至冷东大桥(H)间均呈下降趋势，且两断面间各元素差异均极显著(P<0.01)。从冷东大桥(H)至曙光大桥(I)，铅无显著变化(P>0.05)，铜含量微上升(P<0.05)，锌含量显著上升(P<0.01)。而曙光大桥(I)至入海口(J)段，铅、铜、锌含量均无显著性变化。镉从朱耳山(C)至毓宝台特大桥(E)呈上升趋势(P<0.01)，从毓宝台特大桥(E)至入海口呈减少趋势(P<0.01)，浓度从 2.778 mg·kg^{-1}降至 0.195 mg·kg^{-1}，相差 14 倍之多。镉含量在下游较低，可能与土壤种植水稻和海水倒灌有一定的关系。

坝间各断面铅、铜、锌含量均值均低于 II 级土壤标准(P<0.01)；镉在上游污染程度相对下游严重，坝间辽河大桥(G)以上流域镉含量均值为 2.177 mg·kg^{-1}，是冷东大桥(H)以下流域镉含量均值 0.336 mg·kg^{-1}的 6.47 倍，表明镉污染程度受区域限制。在通江口(B)至朱耳山(C)间、达牛渡口(F)至冷东大桥(H)有新污染源的可能性较小；在福德店(A)上游、朱耳山(C)至达牛渡口(F)间、冷东大桥(H)至曙光大桥(I)间可能有新的污染源。

表 2 辽河干流上游至下游坝间农田土壤重金属断面序列 Spearman 秩相关分析结果

Table 2 Spearman's analysis results of the sampling section series of heavy metals contents in cultivated land soils in zones between ipsilateral dams from upstream to downstream of the Liaohe River

重金属 Heavy metal	相关系数 Correlation coefficient	相关性 Correlation	升降趋势 Rising or declining trend	断面数 Section points	总计 Total	百分数 Percentage (%)
铅 Pb	0.000~0.350	不显著 Not significant	不明显 Not obvious	9	9	100
锌 Zn	−0.583~0.617	不显著 Not significant	不明显 Not obvious	8	9	89
	0.767	显著 Significant	上升 Rise	1		11
铜 Cu	−0.433~0.617	不显著 Not significant	不明显 Not obvious	8	9	89
	0.917	显著 Significant	上升 Rise	1		11
镉 Cd	−0.233~0.517	不显著 Not significant	不明显 Not obvious	5	9	56
	0.833~0.967	显著 Significant	上升 Rise	3		33
	−0.717	显著 Significant	下降 Decline	1		11

2.3 辽河干流坝间耕地土壤重金属剖面分布

重金属在土壤中的沉积量记录了重金属在空间与时间上的历史记录[8]，可通过研究重金属在土壤中沉积量的垂直分布了解土壤中重金属的污染历史。辽河干流坝间耕地土壤重金属剖面分布见图 3。

2.3.1 铅剖面分布

铅在各断面 5~15 cm 深平均含量 40.26 mg·kg^{-1}，高于 15~30 cm 深平均含量 37.37 mg·kg^{-1}(P<0.05)和 0~5 cm 深平均含量 37.05 mg·kg^{-1}(P<0.05)，表明辽河干流坝间历史至今铅含量总体呈先增加后减轻趋势，现较历史污染轻。

铅在各断面不同深度的含量均未超过 II 级标准值。铅在朱耳山(C)不同深度含量最低，均达到背景值 21.40 mg·kg^{-1}以下；在达牛渡口(F)0~5 cm 深与 15~30 cm 深、马虎山大桥(D)5~15 cm 深为整个干流坝间不同断面相同深度的最大值，分别为 59.91 mg·kg^{-1}、70.71 mg·kg^{-1}、54.7 mg·kg^{-1}，高于水系沉积值 51.00 mg·kg^{-1}，差异均达极显著(P<0.01)。铅在不同断面随着深度的增加并无一定规律，这可能与地域相差太大有关。在通江口(B)、辽河大桥(G)至入海口(J)间，各断面不同深度铅含量无显著差异(P>0.05)；而从朱耳山(C)至达牛渡口(F)间，各断面不同深度间铅含量差异均显著，表明铅在辽河干流坝间下游影响稳定，在中上游有一定的历史变化，可能是中上游为玉米地，而中下游为水稻田，地势平坦，坝间土中的铅在水的带动下均匀分布于土壤表层中所致。

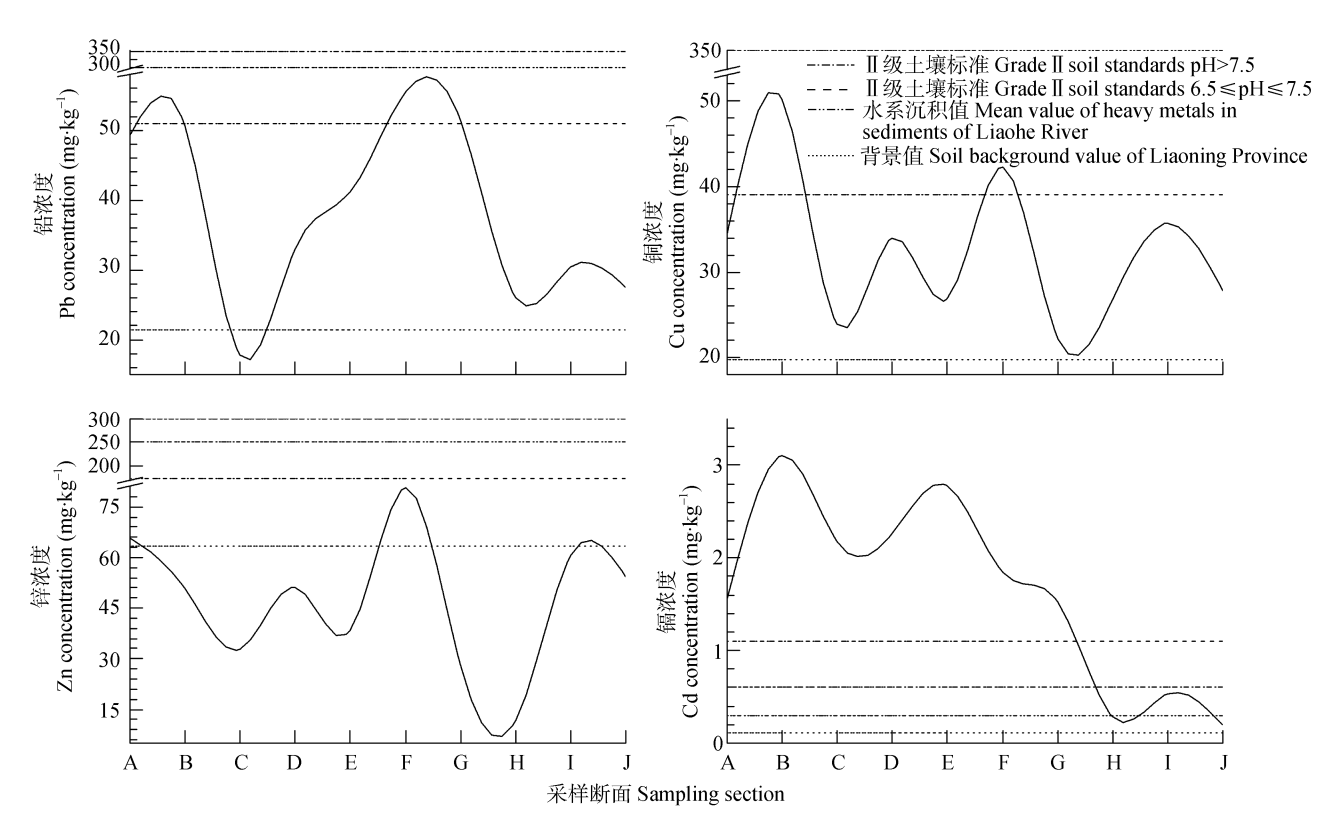


图 2　辽河干流坝间耕地土壤重金属延河流不同断面的变化趋势

Fig. 2　The change trends of heavy metals contents in cultivated land soils in zones between ipsilateral dams in ten sections along the Liaohe River

A: 福德店; B: 通江口; C: 朱尔山; D: 马虎山大桥; E: 毓宝台大桥; F: 达牛渡口; G: 张荒地辽河大桥; H: 盘锦冷东大桥; I: 曙光大桥; J: 赵圈河辽河入海口。A: Fudedian; B: Tongjiangkou; C: Zhu'ershan; D: Mahushan Bridge; E: Yubaotai Bridge; F: Daniu Ferry; G: Zhanghuangdi Liaohe River Bridge; H: Panjin Lengdong Bridge; I: Shuguang Bridge; J: Zhaoquanhe Estuary of Liaohe River.

2.3.2　铜剖面分布

铜在各断面 0~5 cm 深平均含量 34.63 mg·kg^{-1}，高于 5~15 cm 深平均含量 31.38 mg·kg^{-1} 和 15~30 cm 深平均含量 31.26 mg·kg^{-1}，表明辽河干流坝间历史至今铜含量总体呈增加趋势。

铜在各断面不同深度浓度主要趋于背景值与水系沉积值之间，且各断面不同深度间无规律可寻，可能与地域相差太大有关。坝间不同深度铜最大值分别出现在通江口(B)0~5 cm 深，79.48 mg·kg^{-1}、达牛渡口(F)5~15 cm 深，50.20 mg·kg^{-1}、福德店(A) 15~30 cm 深，40.52 mg·kg^{-1}。铜含量在马虎山大桥(D)不同深度相对于朱耳山(C)与毓宝台特大桥(E)高，除 C 与 D 间 5~15 cm 深度差异不显著(P>0.05)外，其他对比均达极显著差异(P<0.01)，在达牛渡口(F)不同深度相对于毓宝台特大桥(E)与辽河大桥(G)高，且均达极显著差异(P<0.01)，可推断朱耳山(C)至马虎山大桥(D)间与毓宝台特大桥(E)至达牛渡口(F)间可能有排放污染源。

2.3.3　锌剖面分布

锌在各断面 0~5 cm 深平均含量 49.97 mg·kg^{-1}，高于 15~30 cm 深平均含量 48.38 mg·kg^{-1} 和 5~15 cm 深平均含量 43.70 mg·kg^{-1}，表明辽河干流坝间历史至今锌含量总体呈先减轻后增加趋势，现较历史含量重。

坝间不同深度锌含量几乎都低于背景值，只有福德店(A)与达牛渡口(F) 15~30 cm 深处明显高于背景值(P<0.01)，可能是历史上受过锌污染影响。综合看来，锌在坝间几乎未产生污染影响。

2.3.4　镉剖面分布

镉在各断面 15~30 cm 深平均含量 1.713 mg·kg^{-1}，高于 0~5 cm 深平均含量 1.596 mg·kg^{-1} 和 5~15 cm 深平均含量 1.566 mg·kg^{-1}，表明辽河干流坝间历史至今镉含量总体呈先减轻后增加趋势，现较历史污染轻。

镉在整个坝间变化趋势较明显，除福德店(A)0~5 cm、达牛渡口(F)5~15 cm 深外，辽河大桥(G)以上流域各深度镉含量均高于下游(P<0.01)，且高于Ⅱ级土壤限制值(P<0.01)、水系沉积值(P<0.01)和背景值(P<0.01)；坝间不同深度镉含量均源自通江口(B)，浓度分别为 0~5 cm 深 3.003 mg·kg^{-1}、5~15 cm

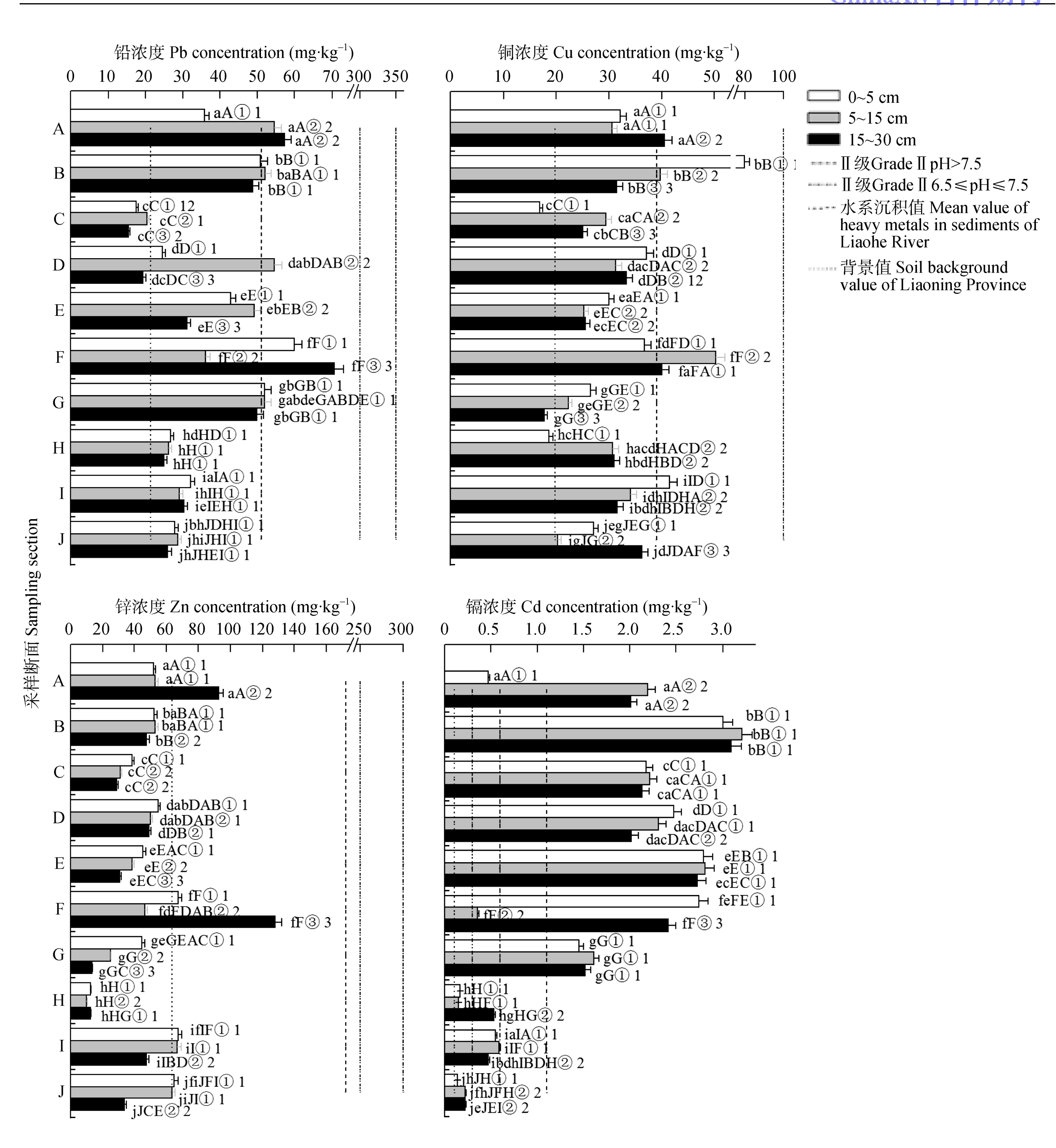


图 3 辽河干流坝间各断面不同深度耕地土壤重金属含量变化趋势

Fig. 3 The change trends of heavy metals contents in cultivated land soils in various depths in zones between ipsilateral dams in different sections of the Liaohe River

A: 福德店; B: 通江口; C: 朱尔山; D: 马虎山大桥; E: 毓宝台大桥; F: 达牛渡口; G: 张荒地辽河大桥; H: 盘锦冷东大桥; I: 曙光大桥; J: 赵圈河辽河入海口。不同大、小写字母分别同样深度不同采样断面间差异达 $P<0.01$ 和 $P<0.05$ 显著水平;不同数字圈和不同数字分别表示同一采样断面不同深度间差异 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 达显著水平。A: Fudedian; B: Tongjiangkou; C: Zhu'ershan; D: Mahushan Bridge; E: Yubaotai Bridge; F: Daniu Ferry; G: Zhanghuangdi Liaohe River Bridge; H: Panjin Lengdong Bridge; I: Shuguang Bridge; J: Zhaoquanhe Estuary of Liaohe River. Different capital and lowercase letters mean significant differences among different sections at the same depth at $P < 0.01$ and $P < 0.05$ levels, respectively. Arabic numerals and arabic numerals with circles show significant differences among different soil depths for the section at $P < 0.01$ and $P < 0.05$ levels, respectively.

深 3.209 mg·kg^{-1}、15~30 cm 深 3.097 mg·kg^{-1}。从通江口(B)至毓宝台特大桥(E)间，除马虎山大桥(D)0~15 cm 深与 15~30 cm 深镉含量差异显著外($P<0.01$)，各断面不同深度镉含量无显著变化($P>0.05$)。说明辽河大桥(G)以上流域近期受镉污染影响严重，其污染程度远远高于保障农业生产与人体健康安全限制值。福德店

(A)各深度至通江口(B)呈增加趋势($P<0.01$)，且福德店(A)0~5 cm深镉含量0.472 mg·kg^{-1}远低于5~15 cm深 2.193，可推断福德店(A)至通江口(B)间可能有镉污染源，福德店(A)受镉历史污染严重。从冷东大桥(H)至入海口(J)间，各深度镉含量均显著低于水系沉积值($P<0.01$)，但均高于背景值，说明辽河大桥(G)以下干流镉污染相对于辽河大桥(G)以上干流小。

2.4　辽河干流坝间耕地土壤重金属污染评价

2.4.1　坝间重金属污染地质累积指数评价

本研究以辽宁省土壤背景值(表 1)作为 I_{geo} 评价参比值。由图 4 可看出各采样断面镉的 I_{geo} 均显著高于铅、铜、锌 3 种元素，在通江口(B)处达最高为 4.23，达 6 级强污染至极强污染；辽河大桥(G)以上流域污染级别主要在 5 级以上，曙光大桥(I)达 3 级中度污染，冷东大桥(H)与赵圈河辽河入海口(J)为 2 级无污染至中度污染；表明辽河流域坝间几乎均受镉污染，辽河大桥(G)以上干流污染程度明显高于下游。铅与铜的 I_{geo} 均低于 1，位于中度污染以下，锌的 I_{geo} 均为负值，表明在坝间铅、铜污染不明显，锌无污染。

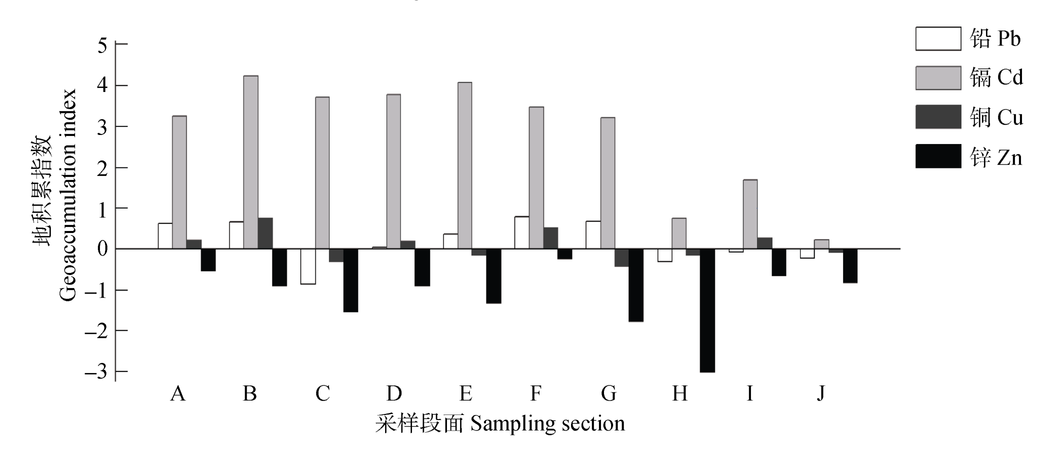


图 4　辽河干流坝间不同断面耕地土壤重金属地质累积指数

Fig. 4　Geo-accumulation indexes of heavy metals in cultivated land soils in zones between ipsilateral dams in different sections of the Liaohe River

A: 福德店; B: 通江口; C: 朱尔山; D: 马虎山大桥; E: 毓宝台大桥; F: 达牛渡口; G: 张荒地辽河大桥; H: 盘锦冷东大桥; I: 曙光大桥; J: 赵圈河辽河入海口。A: Fudedian; B: Tongjiangkou; C: Zhu’ershan; D: Mahushan Bridge; E: Yubaotai Bridge; F: Daniu Ferry; G: Zhanghuangdi Liaohe River Bridge; H: Panjin Lengdong Bridge; I: Shuguang Bridge; J: Zhaoquanhe Estuary of Liaohe River.

2.4.2　坝间重金属污染潜在生态危害指数评价

采用辽宁省土壤背景值(表 1)作为参比值进行生态危害指标(RI)评价。评价结果(表 3)表明通江口(B)至毓宝台特大桥(E)重金属潜在生态危害程度达很强；福德店(A)、达牛渡口(F)至辽河大桥(G)区域属强生态危害范围；曙光大桥(I)属中等生态危害程度；冷东大桥(H)与赵圈河辽河入海口(J)则属于轻微生态危害。辽河大桥(G)以上干流 RI 高于下游干流，在通江口(B)与毓宝台特大桥(E)表现尤为突出，RI 值分别为 871.59、774.56。各断面 RI 的表现趋势与镉元素地质积累指数(图 4)分布趋势一致，表明镉对 RI 的贡献最大，铅、铜、锌 3 种元素的贡献极小；单种重金属潜在生态危害系数 E_r^i(表 3)验证了这一推断，不同断面镉对 RI 的贡献高达 78.77%~98.23%，且 RI 值越大，镉贡献率越高。

2.5　重金属来源相关性分析

本研究相关性分析结果(表 4)可以看出，坝间耕地土壤中铅、铜与锌间含量具有极显著正相关性($P<0.01$)，显著性达 0.931~0.977，可能有相同的污染来源；镉与铅、铜、锌间不显著，表明镉有单独的污染来源。

3　讨论与结论

调查发现，辽河干流坝间主要为耕地、树木与空阔的草地。辽河大桥以上流域坝间种植的耕地主要为玉米和水稻，因坝间土壤肥沃和丰水期时可能受到河水冲击的影响，耕地基本不施肥与喷洒农药，收获的玉米被视为绿色产品食用，忽视其安全性。本研究发现坝间耕地土壤被锌污染较小，部分河段被铜或铅轻污染，但被镉污染普遍存在，且部分河段耕地土壤中镉的含量非常严重，远远超过保障农作物正常生长与维护人体健康的限制值，已不宜种植农作物。单婷[12]对辽河口湿地重金属污染研究、邓保乐[13]对辽河流域沉积物重金属污染研究、綦巍等[14]对辽河流域土壤多目标地球化学分析结果均表明镉污染程度在所研究重金属中表现最突出，达中度至重度污染；近年统计资料[15]也表明，辽河流域工业排放重金属

污染物主要以镉为主，整个流域均受镉严重污染，不宜种植农作物。全国土壤污染状况调查公报显示[16]，全国土壤总超标率 16.1%，耕地点位超标率 19.4%，土壤镉超标率 7.0%，镉重度污染点位比例为 0.5%。可见，镉污染已成为当今安全隐患之一，辽河流域已普遍被隔污染，需及时对污染的土壤进行修复治理。

表 3　辽河干流坝间不同断面耕地土壤重金属潜在生态危害系数与生态危害指数
Table 3　Potential ecological risk coefficients and risk indexes of heavy metals in cultivated land soils in zones between ipsilateral dams in different sections of the Liaohe River

采样断面 Sampling section	潜在生态危害系数 Potential ecological risk coefficient (E_r^i)				生态危害指数 Ecological risk index (RI)	Cd-E_r^i/RI (%)
	铅 Pb	铜 Cu	锌 Zn	镉 Cd		
A	11.50	8.70	1.04	424.43	445.67	95.23
B	11.82	12.69	0.80	846.28	871.59	97.10
C	4.15	6.02	0.52	592.48	603.17	98.23
D	7.69	8.58	0.81	617.77	634.85	97.31
E	9.58	6.79	0.60	757.59	774.56	97.81
F	12.98	10.68	1.27	501.69	526.62	95.27
G	11.99	5.60	0.44	416.08	434.11	95.85
H	6.06	6.77	0.19	76.22	89.24	85.41
I	7.12	9.03	0.96	145.99	163.1	89.51
J	6.43	7.02	0.85	53.06	67.36	78.77

A: 福德店; B: 通江口; C: 朱尔山; D: 马虎山大桥; E: 毓宝台大桥; F: 达牛渡口; G: 张荒地辽河大桥; H: 盘锦冷东大桥; I: 曙光大桥; J: 赵圈河辽河入海口。A: Fudedian; B: Tongjiangkou; C: Zhu'ershan; D: Mahushan Bridge; E: Yubaotai Bridge; F: Daniu Ferry; G: Zhanghuangdi Liaohe River Bridge; H: Panjin Lengdong Bridge; I: Shuguang Bridge; J: Zhaoquanhe Estuary of Liaohe River.

表 4　辽河干流坝间耕地土壤重金属间相关系数
Table 4　Pearson correlation coefficients of heavy metals contents in cultivated land soils in zones between ipsilateral dams of the Liaohe River

	铅 Pb	铜 Cu	锌 Zn	镉 Cd
铅 Pb	1.000	0.977**	0.940**	–0.005
铜 Cu		1.000	0.931**	–0.053
锌 Zn			1.000	–0.060
镉 Cd				1.000

**$P < 0.01$, *$P < 0.05$.

辽河坝间耕地土壤铜、铅、锌含量均值，及各断面铅、铜、锌含量均值均低于 II 级，而几乎所有采样点镉的含量均高于 II 级，这可能与镉被广泛用于工业生产密切相关。镉在中上游污染程度相对中下游更严重，其污染变化趋势与辽河干流同断面消落区和淹水区沉积物中镉污染变化趋势非常相似[3,8]。其中，辽河大桥以上流域镉的 I_{geo} 值显 5 级强污染以上级别，通江口至毓宝台特大桥重金属 RI 值达很强，而对应断面消落区和淹水区均达 4 级中度污染至高度污染，中上游受潜在危害威胁程度相对于中下游更高，说明辽河河岸带同断面不同区域镉污染来源相同。

本研究表明铅、铜与锌可能有相同的污染源，镉有单独的污染源。目前，关于沉积物中重金属污染来源的文章较多，根据来源不同可总结为采矿与矿物加工、工业、污水处理厂、市区、侵蚀、地下水、大气沉降、渠灌、径流等。辽河干流自北向南缓倾，地势较平坦，主要为防护林与耕地。本研究通过实地考察总结坝间重金属可能主要来源以下几方面：①受重金属污染的辽河河水侵蚀[4]，洪水期间，进入坝间的河水冲击力非常大，会带来大量的底泥；河流入海口附近重金属的含量和分布主要受径流量、潮汐作用以及风浪扰动的影响[17]。②耕地施肥，其中镉和锌主要来源于耕地中的磷肥，铅来源于刹虫剂与化肥[18]；因坝间土质肥沃，通常种植后不施肥，但不排除个别村民盲目追肥。③交通，河坝既可以防水，也可能行驶汽车，而汽车尾气与轮胎可排放包括铅、锌、铜、镉等重金属元素[19]。④工业生产，许多工业生产厂依靠辽河生存，而冶炼和化工生产等工业生产极大影响流域内重金属的分布。⑤沉降[20]，辽河流域春秋季节风大，附近农田沙土在被风带至坝间，另外大气中漂浮的重金属随雨、雪、雾或自降至坝间。⑥生活废物排放[21]，辽河两岸坐落着许多的村庄，电器等生活垃圾中可能含有大量的重金属，如废旧电池。⑦污水灌溉[22]等。

参考文献 References

[1] 程辉，吴胜军，王小晓，等. 三峡库区生态环境效应研究进展[J]. 中国生态农业学报, 2015, 23(2): 127–140

Cheng H, Wu S J, Wang X X, et al. Research progress on the effects of the Three Gorges Reservoir on the ecological environment[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2015, 23(2): 127–140
[2] 方利平, 章明奎, 陈美娜, 等. 长三角和珠三角农业土壤中铅、铜、镉的化学形态与转化[J]. 中国生态农业学报, 2007, 15(4): 39–41
Fang L P, Zhang M K, Chen M N, et al. Chemical forms and transformations of Pb, Cu and Cd in agricultural soils of Changjiang and Zhujiang deltas[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2007, 15(4): 39–41
[3] 刘强, 梁雷, 王峰源, 等. 辽河干流河岸带沉积物重金属污染评价[J]. 辽宁农业科学, 2013, (4): 1–6
Liu Q, Liang L, Wang F Y, et al. Assessment of heavy metals pollution in sediments of riparian along the Liao River[J]. Liaoning Agricultural Sciences, 2013, (4): 1–6
[4] 张婧, 王淑秋, 谢琰, 等. 辽河水系表层沉积物中重金属分布及污染特征研究[J]. 环境科学, 2008, 29(9): 2413–2418
Zhang J, Wang S Q, Xie Y, et al. Distribution and pollution character of heavy metals in the surface sediments of Liao River[J]. Environmental Science, 2008, 29(9): 2413–2418
[5] 乌爱军, 杨晓波, 马力, 等. 辽河流域人发中重金属元素分布特征[J]. 岩矿测试, 2007, 26(4): 305–308
Wu A J, Yang X B, Ma L, et al. Distribution characteristics of heavy metal elements in human hair from Liaohe Drainage Area[J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(4): 305–308
[6] Li R Z, Shu K, Luo Y Y, et al. Assessment of heavy metal pollution in estuarine surface sediments of Tangxi River in Chaohu Lake Basin[J]. Chinese Geographical Science, 2010, 20(1): 9–17
[7] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 329–380
China Environmental Monitoring Central Station. China's Soil Element Background Values[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990: 329–380
[8] 刘强, 梁雷 王峰源, 等. 辽河干流消落区沉积物重金属污染特征研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(12): 2220–2227
Liu Q, Liang L, Wang F Y, et al. Characteristics of heavy metals pollution in sediments of the hydro-fluctuation belt in the Liao River of Liaoning Province, Northeast China[J]. China Environmental Science, 2013, 33(12): 2220–2227
[9] 国家环境保护总局. GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006
National Environmental Protection Agency. GB 15618—1995 Environmental Quality Standard for Soils[S]. Beijing: China Standard Publishing House, 2006
[10] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. GeoJournal, 1969, 2(3): 108–118
[11] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, 14(8): 975–1001
[12] 单婷. 辽河口湿地及荣成湾环境中重金属赋存研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010: 56
Shan T. A study on the occurrence of heavy metals in Liaohe Estuary wetland and Rongcheng Bay[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2010: 56
[13] 邓保乐. 太湖及辽河流域沉积物重金属质量基准的研究[D]. 天津: 南开大学, 2010: 59
Deng B L. Sediment quality criteria study for heavy metals in Tai Lake and Liao River[D]. Tianjin: Nankai University, 2010: 59
[14] 綦巍, 王恩德. 辽河流域土壤的多目标地球化学分区研究[J]. 辽宁工程技术大学学报: 自然科学版, 2012, 31(2): 222–226
Qi W, Wang E D. Study of soil geochemical partition based on multi-purpose geochemical data in Liaohe watershed[J]. Journal of Liaoning Technical University: Natural Science, 2012, 31(2): 222–226
[15] 苏丹, 王彤, 刘兰岚, 等. 辽河流域工业废水污染物排放的时空变化规律研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(12): 2953–2959
Su D, Wang T, Liu L L, et al. Research on the spatio-temporal variation of pollutant discharged from industrial wastewater in the Liaohe River Basin[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(12): 2953–2959
[16] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京, 2014
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. National Bulletin on Soil Pollution Status[R]. Beijing, 2014
[17] 王小静, 张帅, 简慧敏, 等. 大辽河口溶解态重金属的变化特征及影响因素研究[J]. 中国海洋大学学报, 2011, 41(10): 79–86
Wang X J, Zhang S, Jian H M, et al. Variation characteristics of dissolved heavy metals in the Daliaohe Estuary[J]. Periodical of Ocean University of China, 2011, 41(10): 79–86
[18] Luo W, Lu Y L, Giesy J P, et al. Effects of land use on concentrations of metals in surface soils and ecological risk around Guanting Reservoir, China[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2007, 29(6): 459–471
[19] 蒋磊, 张菊, 罗庆芳, 等. 徒骇河聊城城区段河岸带土壤重金属含量及污染评价[J]. 湖北农业科学, 2017, 56(3): 441–445
Jiang L, Zhang J, Luo Q F, et al. Heavy metal content and pollution assessment of riparian soils in Liaocheng urban section of Tuhai River[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2017, 56(3): 441–445
[20] 张乃明. 大气沉降对土壤重金属累积的影响[J]. 土壤与环境, 2001, 10(2): 91–93
Zhang N M. Effects of air settlement on heavy metal accumulation in soil[J]. Soil and Environmental Sciences, 2001, 10(2): 91–93
[21] 王鑫, 孙丽娜, 孙铁珩, 等. 细河流域土壤中 Hg、Cd、Pb 和 Zn 含量的空间分布特征[J]. 辽宁工程技术大学学报: 自然科学版, 2009, 28(4): 633–636
Wang X, Sun L N, Sun T H, et al. Spatial distribution of Hg, Cd, Pb and Zn contents in the soil of Xihe watershed[J]. Journal of Liaoning Technical University: Natural Science, 2009, 28(4): 633–636
[22] 姜勇, 梁文举, 张玉革, 等. 污灌对土壤重金属环境容量及水稻生长的影响研究[J]. 中国生态农业学报, 2004, 12(3): 124–127
Jiang Y, Liang W J, Zhang Y G, et al. Influence of wastewater irrigation on environmental capacity of soil heavy metals and rice growth[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2004, 12(3): 124–127